

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281935

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C09D 4/06
C08J 7/04
C09D 5/00
C09D133/12
C09D175/04
F21S 8/10
// B05D 7/24
C08F290/06

(21)Application number : 11-026715

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.1999

(72)Inventor : ISOGAI TAKASHI
OHARA NOBORU

(30)Priority

Priority number : 10048311 Priority date : 27.02.1998 Priority country : JP
11017683 26.01.1999 JP

(54) ULTRAVIOLET CURABLE COATING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain ultraviolet curable coating resin compositions capable of obtaining excellent mar resistance even in long-term outdoor use and, in addition, excellent in the adhesion and cracking resistance of coated films.

SOLUTION: Ultraviolet curable coating resin compositions are obtained by incorporating 2-10 pts.wt. photopolymerization initiator and 2-20 pts.wt. ultraviolet absorber 2-10 into 100 pts.wt. coated film-forming component comprising (a) 10-70 wt.% mono- or difunctional monomer having an ether bond and one to two acryloyloxy groups per molecule and a molecular weight of 130-700, (b) 5-60 wt.% aliphatic urethane acrylate oligomer, (c) 10-30 wt.% methyl methacrylate polymer having a molecular weight of 10,000-200,000 and, if necessary or desired, (d) 5-50 polyfunctional monomer having three or more acryloyloxy groups per molecule and having a molecular weight of 250-700.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3864605

[Date of registration] 13.10.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) It has ether linkage and 1-2 acryloyloxy radicals in 1 molecule. Molecular weight 10 - 70 % of the weight of 1 - 2 functionality monomers of 130-700, 5 - 60 % of the weight of (b) aliphatic series urethane acrylate oligomer, (c) 10 - 30 % of the weight of methyl methacrylate polymers of molecular weight 10000-200000, since -- the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering which contains the becoming paint film formation component at least, and uses (e) photopolymerization initiator 2 - 10 weight sections, and the (f) ultraviolet ray absorbent 2 - 20 weight sections as an indispensable component to this paint film component 100 weight section.

[Claim 2] The above-mentioned paint film formation component has ether linkage and 1-2 acryloyloxy radicals in (a)1 molecule. Molecular weight 10 - 70 % of the weight of 1 - 2 functionality monomers of 130-700, 5 - 60 % of the weight of (b) aliphatic series urethane acrylate oligomer, (c) 10 - 30 % of the weight of methyl methacrylate polymers of molecular weight 10000-200000, (d) -- the inside of 1 molecule -- three or more acryloyloxy radicals -- having -- molecular weight -- 5 - 50 % of the weight of polyfunctional monomers of 250-700 -- since -- the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering according to claim 1 which is what becoming.

[Claim 3] The lamp cover for automobiles which applies to the lamp cover body which consists of polycarbonate resin, and comes to harden the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering according to claim 1 or 2.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention can form in more detail the hardening paint film which was excellent in a sex with a blemish-proof, weatherability, adhesion, flexibility, etc. with the exposure of ultraviolet rays about the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering, and relates to the resin constituent of ultraviolet-rays hardenability useful for the surface coating of polycarbonate resin mold goods especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] plastics, such as acrylic resin, polycarbonate resin, polystyrene resin, and ABS plastics, is lightweight, it not only excels in shock resistance, but it cheap, and easy fabrication -- etc. -- since it has the description, the mold goods manufactured from these plastics are used in various fields. since [however,] these plastic parts run short of the surface hardness -- friction -- scratching -- etc. -- the fault which is easy to receive damage is shown in a front face, and the damage generated on the front face has the problem of reducing the commodity value remarkably. For this reason, these plastic parts have become common [covering that front face with the paint film excellent in the so-called sex with a blemish-proof which can be protected from damage, and using it].

[0003] moreover, in the above-mentioned plastics, like polycarbonate resin The plastic part which there is a thing also inferior to weatherability besides being easy to receive a surface damage, and was manufactured from such resin Since there is a problem of being easy to cause generating of a crack thru/or a crazing or appearance degradation called discoloration when this is used under an outdoor environment which is exposed to direct rays In this case, it is common that you make it generating of these problems solved with the covering material which can prevent appearance degradation of mold goods etc. while excelling in a sex with a blemish-proof.

[0004] From the above present condition, many examination about the covering material excellent in a sex with a blemish-proof and weatherability is made from before. for example, to JP,63-28094,B It has three or more (meth)acryloyloxy radicals in 1 molecule. 40 - 100 % of the weight of with a molecular weight of 900 or less polyfunctional monomers, The monomer mixture which consists of 1 which has 1-2 (meth)acryloyloxy radicals in 1 molecule - 60 - 0 % of the weight of 2 functionality monomers, And the cladding material constituent which consists of an ultraviolet ray absorbent 5 - 35 weight sections, the acrylic-acid (meta) alkyl polymer 0.5 - 8 weight sections, and a photosensitizer 0.01 - 6 weight sections is proposed to this monomer mixture 100 weight section.

[0005] Although crosslinking density can form the paint film which was excellent in the sex with a blemish-proof with high surface hardness highly therefore since the above-mentioned cladding material constituent is using as the principal component the polyfunctional monomer which has three or more

functional groups in 1 molecule On the other hand, the high paint film of crosslinking density has the large internal contraction stress of the paint film at the time of hardening. The big paint film of such internal contraction stress In the case where the heat history of a repeat joins this, and an application which is exposed to outdoor natural environment-ization for a long period of time, there is a problem which a paint film crack and the defect of paint film exfoliation tend to produce. If short-time hardening of the paint film which forms a viaduct consistency by hardening especially is carried out by ultraviolet curing etc., since the contraction stress of a paint film will tend to increase further, there is a problem of further becoming easy to produce paint film defects, such as a paint film crack and exfoliation.

[0006] In addition, since the contraction stress of a paint film tends to become so large that a paint film becomes thick, it is necessary to apply such a cladding material constituent to homogeneity thinly [thickness / of a paint film] as much as possible, and in the case of mold goods with a complicated configuration, it is difficult to apply film thickness to homogeneity thinly itself, and it has problems, like an advanced paint technique is needed.

[0007] Moreover, even if few per about 30 – 90 % of the weight of acrylic-ized aliphatic series urethane of molecular weight 1200–2600, and molecule, the clear coat constituent which can be hardened by the ultraviolet rays which consist of 15 – 70 % of the weight of polyfunctional acrylate, photopolymerization initiator, or sensitizer of molecular weight 170–1000 which has two polymerization nature partial saturation radicals is proposed by JP,5-98187,A.

[0008] When the above-mentioned clear coat constituent combines a polyfunctional acrylate monomer with specific acrylic-ized aliphatic series urethane and two or more polymerization nature partial saturation radicals in the amount of specification, the improvement of paint film properties, such as flexibility, endurance, thermal stability, crack-proof nature, chemical resistance, and adhesion, is achieved. However, the paint film property state in the above-mentioned official report be the thing of the engine performance which can be satisfy in a service condition with this constituent comparatively gentle [considering the example of an application (example 5) to test conditions (for example, the heat test of 80 degree Cx 2 hours, the weathering test of weather meter 750 hours, etc.), a computer keyboard, etc. given in the example of this official report], and it be suitable for an application which be expose to the bottom of a severe natural condition like the outdoors for a long period of time, for example, the application to the head lamp lens of an automobile etc.

[0009] furthermore -- JP,5-17706,A -- (**) -- specification comes out of the monomer mixture which consists of a monomer which has the acrylic ester (meta) ester system polyfunctional monomer of pentaerythritol, the isocyanurate system monomer which has two or more (meth)acryloyloxy radicals, and a (meth)acryloyloxy radical, and has at least one sort of a hydroxyl group, cyclic ether association, and chain-like ether linkage, an ultraviolet ray absorbent, and an acrylic ester (meta) polymer comparatively, and it comes to mix, and hardens by UV irradiation -- the coating constituent proposal is made. the above-mentioned coating constituent -- as a paint film formation component -- (**) -- since polyfunctional monomers including pentaerythritol (meta) acrylate are used as the principal component, it excels in the point which can form the hardening paint film excellent in abrasion resistance. However, when it examines under the conditions supposing the bottom of an outdoor environment which is exposed especially to long duration and direct rays, there is a problem that the durability of the degradation prevention effectiveness of

these mold goods at the time of applying to the resin mold-goods front face which the adhesion fall of a paint film, generating of a crack, etc. are seen, and changes in color thru/or is easy to deteriorate in itself like polycarbonate resin is small. For example, although the degradation prevention effectiveness maintains the above-mentioned coating constituent in the accelerated weathering test using a weather meter till about 2000 hours, appearance degradation comes to be seen more than by it. Recently, a covering constituent which the degradation prevention effectiveness maintains till about 4000 hours is desired.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, it has the problem that the sex with a blemish-proof of a paint film and this are not what may satisfy enough the adhesion of the paint film which has an opposite relation thru/or both the properties of crack-proof nature, under the condition especially the covering constituent for the above-mentioned conventional plastic part assumed use on the outdoors to be. Therefore, while this invention can fully prevent degradation of the mold goods itself also in use on the outdoors especially over a long period of time The result of having advanced examination for the purpose of offer of the resin constituent for covering which can be hardened by the UV irradiation excellent in a sex with a blemish-proof, the adhesion of a paint film, crack-proof nature, etc., Out of the acrylic monomer which has a (meth)acryloyloxy radical The acrylic monomer which has an acryloyloxy radical and ether linkage, and has 1-2 pieces for the acryloyloxy radical in this monomer among 1 molecule is chosen. By using the paint film formation component which comes to combine the amount of specification of a polymethylmethacrylate polymer and aliphatic series urethane acrylate oligomer with this, it finds out that the trouble which the above-mentioned conventional covering constituent for plastics has can be solved.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention has ether linkage and 1-2 acryloyloxy radicals in (a)1 molecule. Molecular weight 10 - 70 % of the weight of 1 - 2 functionality monomers of 130-700, 5 - 60 % of the weight of (b) aliphatic series urethane acrylate oligomer, (c) 10 - 30 % of the weight of methyl methacrylate polymers of molecular weight 10000-200000, Contain the becoming paint film formation component at least, and this paint film formation component 100 weight section is received. since -- (e) The above-mentioned technical problem is solved by offering the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering which uses the photopolymerization initiator 2 - 10 weight sections, and the (f) ultraviolet ray absorbent 2 - 20 weight sections as an indispensable component. Moreover, in the desirable mode of this invention, ether linkage and 1 - 2 individual acryloyloxy-machine-** [a paint film formation component] in (a)1 molecule. Molecular weight 10 - 70 % of the weight of 1 - 2 functionality monomers of 130-700, 5 - 60 % of the weight of (b) aliphatic series urethane acrylate oligomer, (c) It has three or more acryloyloxy radicals in 10 - 30 % of the weight of methyl methacrylate polymers of molecular weight 10000-200000, and (d)1 molecule, and 5 - 50 % of the weight of polyfunctional monomers of 250-700, molecular weight comes out and is characterized by a certain thing.

[0012]

[Embodiment of the Invention] It has ether linkage and 1-2 acryloyloxy radicals in 1 molecule used for this invention. Molecular weight 1 - 2 functionality monomer (a) of 130-700 Are a component for giving the adhesion to the base material of the paint film formed, and flexibility good, and it sets to this monomer (a). a functional group -- an acryloyloxy radical -- not but (for example, methacryloyloxy radical) -- and when the

number exceeds 2, or when it does not have ether linkage in a molecule, the fault of generating of the paint film crack by the fall of adhesion and flexible fall comes to arise. Moreover, when the molecular weight is important also for the range of 130–700, and being in the range of 130–500 preferably in this invention, less than 130 are not enough as the flexible grant to a paint film as for molecular weight and it exceeds 700, moderate crosslinking density required as a paint film is not obtained, but there is loam ***** about the paint film milkiness by the fall of the sex with a blemish-proof by the lack of hardening, or deposit of an additive.

[0013] In this invention, if the loadings of the above 1 – 2 functionality monomer need to be 20 – 50% of the weight of the range preferably, and less than 10 % of the weight of the flexibility of a paint film is not enough as loadings, it becomes easy to generate a paint film crack and they exceed 70 % of the weight especially ten to 50% of the weight preferably ten to 70% of the weight among a paint film formation component, sufficient crosslinking density required as a paint film is not obtained, and they are not desirable.

[0014] As an example of the above 1 – 2 functionality monomer (a) Tetrahydrofurfuryl acrylate, methoxy (monochrome, JI, Tori, or Pori) ethylene glycol acrylate, Methoxy (monochrome, JI, Tori, or Pori) propylene glycol acrylate, Cyclohexyloxy ethyl acrylate, ethoxy (monochrome, JI, Tori, or Pori) ethylene glycol acrylate, Ethoxy (monochrome, JI, Tori, or Pori) propylene glycol acrylate, (JI, Tori, or Pori) Ethylene glycol diacrylate (JI), Tori or Pori propylene glycol diacrylate, and a methoxy glycerol (monochrome —) JI, Tori or Pori ethylene glycol diacrylate, and a methoxy glycerol (monochrome —) JI, Tori or Pori propylene glycol diacrylate, and an ethoxy glycerol (monochrome —) JI, Tori or Pori ethylene glycol diacrylate, and an ethoxy glycerol (monochrome —) JI, Tori or Pori propylene glycol diacrylate, hydrogenation bisphenol A-diacrylate, Hydrogenation bisphenol A-diethylene glycol diacrylate, hydrogenation bisphenol A-(JI, Tori, or Pori) propylene glycol (monochrome or JI) acrylate, dipentaerythritol diacrylate, etc. are mentioned. These monomers may be used independently, respectively, and may mix and use two or more sorts.

[0015] The aliphatic series urethane acrylate oligomer (b) used in this invention is the sex with a blemish-proof of the paint film formed, and a component for making moderate flexibility give a paint film, and since a good sex with a blemish-proof and good flexible lack arise in the oligomer which does not have an aliphatic series urethane bond in this component, it is not desirable. As the above-mentioned aliphatic series urethane acrylate oligomer (b), the resultant of aliphatic series isocyanate compounds (for example, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, 4, and 4'-dicyclohexyl diisocyanate etc.) and polyfunctional acrylate compounds (for example, trimethylol propane diacrylate, PENTA glycerol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, etc.) is mentioned. As urethane acrylate oligomer (b) which can be used preferably, the range of the molecular weight is 500–1500, and the molecular weight per [which is contained in the oligomer of three or more functionality or a molecule] functional group is 400 or less oligomer, and the sex with a blemish-proof of a paint film and flexibility which are formed are further improved by using the oligomer of such molecular weight range. Moreover, if the loadings of this urethane acrylate oligomer (b) need to be 5 – 50% of the weight of the range preferably five to 60% of the weight among a paint film formation component, and the sex with a blemish-proof and the flexible grant effectiveness to the paint film in which loadings are formed at less than 5 % of the weight are small and exceed 60 % of the weight, the adhesion of a paint film will fall or it will become easy to generate a crack. As an example of these aliphatic series urethane acrylate oligomer (b),

the product made from die cel you SHIBI, trade name; Ebecryl 1290K, the Nippon Synthetic Chemical Industry [Co., Ltd.] Co., Ltd. make, trade name:purple light UV-1700B, made in British Bitter taste Loss Chemicals, trade name:SETAKIROA 576, etc. are mentioned.

[0016] The methyl methacrylate polymer (c) used in this invention is a component for giving transparency, weatherability, a sex with a blemish-proof, flexibility, and the adhesion to a base material to a paint film with sufficient balance, and requires that the range of the molecular weight should be 10000-200000. The fall of the adhesion to a base material or weatherability comes to arise that molecular weight is less than 10000, and since the constituent for covering will serve as hyperviscosity if 200000 is exceeded, a fall and the smooth paint film side of spreading workability become are hard to be acquired. Moreover, if the fall of the adhesion of a paint film comes to be seen and it exceeds 30 % of the weight when it is exposed to the bottom of a severe condition that it is important to also make the loadings of this methyl methacrylate polymer (c) contain so that it may become 10 - 30% of the weight of the range into a paint film formation component, and loadings are less than 10 % of the weight, a sex with a blemish-proof will come to fall.

[0017] Although an usable methyl methacrylate polymer is a homopolymer of methyl methacrylate in this invention, the copolymer which contains 90 % of the weight of methyl methacrylate at least is also contained in the methyl methacrylate polymer of this invention. As a copolymerization component in the case of this copolymer, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, n, or iso-butyl (meta) acrylate, Amyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, 2-ethyl-1-hexyl (meta) acrylate, 3-ethyl-1-pentyl (meta) acrylate, 3-methyl-1-butyl (meta) acrylate, 2-ethyl-1-butyl (meta) acrylate, 2-heptyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0018] Although it may dissolve and you may use by making the above-mentioned methyl methacrylate polymer (c) into the above 1 - 2 functionality monomer (a), or aliphatic series urethane acrylate oligomer (b), it may be used in the condition of having dissolved in the proper organic solvent which dissolves this methyl methacrylate polymer. It is desirable to use as a solution polymerization object which carried out the solution polymerization especially of the methyl methacrylate monomer, and obtained it in the organic solvent.

[0019] The resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering of this invention (henceforth the constituent for this invention covering) mixes above-mentioned 1 - 2 functionality (monomer a) aliphatic series urethane acrylate oligomer (b) and an above-mentioned methyl methacrylate polymer (c) in the above-mentioned specific presentation range, and let it be a paint film form nature component. in this case, each component -- the above -- if it separates from the range of a mixing ratio, the balance of the sex with a blemish-proof of the paint film formed, flexibility, and adhesion will collapse, and the paint film engine performance which can be especially equal to practical use under the service condition on condition of use on the long-term outdoors will no longer be obtained.

[0020] Moreover, in the desirable embodiment of this invention, it is desirable still more desirable that have three or more acryloyloxy radicals in 1 molecule as a paint film formation component in addition to each above-mentioned component, and molecular weight uses the polyfunctional monomer (d) of 250-700, and the molecular weight per [which is contained in a molecule] functional group is 150 or less polyfunctional monomer. If the molecular weight of a polyfunctional monomer (d) comes to lose the adhesion of the paint film given good, and flexible balance and exceeds 700 less than by 250 by paint film plasticity 3 component of

above 1 – 2 functionality (monomer a) aliphatic series urethane acrylate oligomer (b) and a methyl methacrylate polymer (c), the improvement effect of a sex with a blemish-proof will become small. Moreover, if the molecular weight per [which is contained in a molecule] functional group exceeds 150, the improvement effect of a sex with a blemish-proof will become small. The above-mentioned polyfunctional monomer (d) is effective in improving further the sex with a blemish-proof of the paint film formed, and it is [this polyfunctional monomer (d)] desirable to add so that it may be contained in 5 – 50% of the weight of the range among a paint film formation component. Although the improvement effect of a sex with a blemish-proof is large when the effectiveness of addition of an addition at less than 5 % of the weight is small and exceeds 50 % of the weight, crosslinking density and the internal contraction stress of the paint film which becomes large, therefore is formed become large, and it becomes easy to generate the defect of a fall and paint film crack of adhesion. In this invention, especially a desirable addition is 10 – 40 % of the weight. [0021] in this invention, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol (Tori or tetrapod) acrylate, PENTA glycerol RUTORI acrylate, a thoria chestnut ROKISHI ethyloxy hydrogenation merit acid, pentaerythritol tetraacrylate, tetra-acryloxyethyl oxy-hydrogenation pyromellitic acid, dipentaerythritol (Tori, tetrapod, PENTA, or hexa) acrylate, etc. are mentioned as an example of an usable polyfunctional monomer (d), and these monomers are independent, respectively -- it is -- two or more sorts can be mixed and it can use. [0022] in the constituent for this invention covering, the photopolymerization initiator (e) for stiffening the above-mentioned paint film formation component uses -- having -- the amount used -- the paint film formation component 100 weight section -- receiving -- 2 – 10 weight section -- it is 4 – 8 weight section preferably. In under 2 weight sections, since it comes to cause the fall of the weatherability of a paint film and a hardening paint film may come to color when the hardenability of the paint film according [the amount of the photopolymerization initiator (e) used] to ultraviolet rays comes to run short and 10 weight sections are exceeded, it is not desirable. As a suitable photopolymerization initiator (e), an acetophenone system compound, a benzoin ether system compound, They are a benzophenone system compound, a phosphine oxide system compound, etc. as the example A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, acetoin, BUCHIROIN, torr OIN, Benzyl, a benzophenone, p-methoxybenzophenone, a diethoxy acetophenone, An alpha and alpha-dimethoxy-alpha-phenyl acetophenone, methylphenylglyoxylate, An ethyl phenylglyoxylate, 4, and 4'-screw (dimethylamino benzophenone), 2-hydroxy – Carbonyl compounds, such as 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, tetramethylthiurammonosulfide, Peroxide compounds, such as azo compounds, such as sulfur compounds, such as tetramethylthiuramdisulfide, azobisisobutyronitril, azobis -2, and 4-dimethyl BARERO, benzoyl peroxide, and JITA challis butyl peroxide, etc. are mentioned.

[0023] Moreover, in the constituent for this invention covering, while raising the weatherability of the paint film formed, in order to prevent degradation of the front face of the plastics which serves as a base material by the ultraviolet rays which penetrated the paint film, the ultraviolet ray absorbent (f) which has the operation which makes this paint film absorb transparency ultraviolet rays is used. the amount used -- the above-mentioned paint film formation component 100 weight section -- receiving -- 2 – 20 weight section -- it is 5 – 15 weight section preferably. Although it is effective in a weatherproof improvement of a paint film and degradation prevention of a plastics base material in under 2 weight sections if the weatherproof improvement effectiveness as opposed to a paint film in the amount of the ultraviolet ray absorbent (f) used

is small and exceeds 20 weight sections, the ultraviolet rays which irradiate in the case of paint film hardening are absorbed by this ultraviolet ray absorbent, and there is loam ***** in poor hardening.

[0024] In this invention a suitable ultraviolet ray absorbent (f) They are a salicylate system compound, a benzophenone system compound, a benzotriazol system compound, etc. as the example A 2-hydroxy benzophenone, a 5-chloro-2-hydroxy benzophenone, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octyloxybenzophenone, a 4-DODESHIROKISHI-2-hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-OKUTADE siloxy benzophenone, 2, and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2 and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, phenyl salicylate, p-tert.-buthylphenyl salicylate, p-(1, 1, 3, 3, - tetramethylbutyl) phenyl salicylate, 3-hydroxyphenyl benzoate, phenylene -1, 3-JIBENZOETO, 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazol, 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(2-hydroxy-5-tert.-buthylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2-hydroxy - 3, 5-G tert.-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2-hydroxy-5-tert.-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2-hydroxy-4-octyloxy phenyl) benzotriazol, etc. are mentioned. these ultraviolet ray absorbents (f) are independent, respectively -- it is -- two or more sorts can be mixed and it can use.

[0025] Above 1 - 2 functionality (monomer a) aliphatic series urethane acrylate oligomer (b), a methyl methacrylate polymer (c), and if needed, the fat constituent for this invention covering can mix the specified quantity of a polyfunctional monomer (d) so that it may become homogeneity, it can add the specified quantity of a photopolymerization initiator (e) and an ultraviolet ray absorbent (f) to this, and can manufacture it by equalizing by stirring mixing etc. further. Moreover, **** for the amounts of common use is also good suitably in the various additives commonly used in the coating industry if needed, for example, an anti-oxidant, a defoaming agent, a leveling agent, a flatting, light stabilizer (for example, hindered amine system compound etc.), a color, a pigment, etc.

[0026] Especially as an approach of applying the constituent for this invention covering, there is no limitation and the well-known methods of application, such as brushing, flow coating, immersion coating, spray coating, and a spin coat, can be adopted. In addition, it is desirable in that case to prepare and apply the viscosity of this invention constituent using an organic solvent from the point of improvement in spreading workability and the smooth nature of a spreading paint film, homogeneity, and the adhesion that carries out the body to the base material of a hardening paint film at a list etc. As an example of a suitable organic solvent, they are ethanol, isopropanol, a butanol, toluene, a xylene, an acetone, a methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, etc.

[0027] As coverage to the plastic part of this invention constituent etc., it is desirable to make it the thickness of the paint film at the time of hardening set to 1-30 micrometers. Since the fall of adhesion with a base material and generating of a crack will come to be seen if the prevention effectiveness of surface degradation of a plastic part that the thickness of a hardening paint film is a base material especially in less than 1 micrometer is small and exceeds 30 micrometers, it is not desirable.

[0028] Although it is also possible as a hardening means of this invention constituent to carry out by the exposure of the usual activity energy line, in order to acquire effectiveness, such as grant of the sex with a blemish-proof which is the features of this invention, and crack prevention, it is desirable that UV irradiation performs. As an amount of UV irradiation in that case, 500 - 3000 mJ/cm² is desirable.

[0029] The constituent for this invention covering is useful although a sex with a blemish-proof and

weatherability excellent in the plastic part are given, they are various plastics base materials regardless of thermoplastics and thermosetting plastic as a base material of a plastic part, and are specifically polymethylmethacrylate resin, polycarbonate resin, polystyrene resin, acrylonitrile styrene copolymerization resin, polyvinyl chloride resin, acetate resin, ABS plastics, polyester resin, polyamide resin, etc. If the constituent for this invention covering is used and covered like especially polycarbonate resin in these to the mold goods of the resin which will be easy to produce discoloration, deterioration, degradation, etc. if there is no weatherability in itself and it is used outdoors, the property excellent in a sex with a blemish-proof, weatherability, or the ultraviolet-ray-degradation tightness of a base material can be given to mold goods.

[0030] The lamp cover for automobiles of this invention applies the above-mentioned constituent for this invention covering, irradiates the lamp cover body fabricated by injection molding of polycarbonate resin, makes it to cover various lamps, such as a headlight, a stoplight, and a blinker light, to serve as the lens for condensing, and harden ultraviolet rays, and forms a paint film. If it is in this lamp cover, a sex with a blemish-proof and weatherability improve greatly, and are fully equal to use by the long-term severe condition as a lamp cover for automobiles.

[0031]

[Example] Although this invention is concretely explained based on the following examples and the example of a comparison, the following examples are examples and this invention is not limited to these examples. In addition, especially, as long as there was no notice, the weight section showed the blending ratio of coal of each component in an example.

[0032] The example 1 hydrogenation bisphenol A-diethylene-glycol-diacrylate (molecular weight 424, two functional groups) 30 section, The product made from aliphatic series urethane acrylate oligomer [die cel you SHIBI, Trade name; The K]Ebecryl 1290 50 section, the methyl methacrylate polymer (molecular weight 45000) 20 section, The photopolymerization initiator (1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone) 10 section, Stirring mixing of the ultraviolet ray absorbent [2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol 10 section +2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 5 section] 15 section was carried out, it equalized, and the ultraviolet-rays hardenability resin constituent of this invention was manufactured.

[0033] On the polycarbonate resin plate (Japanese JII plastics company make, Lexan LS-2, 3mm of board thickness) which performed annealing for the resin constituent obtained above at 120 degrees C for 3 hours, it applied using bar coater, ultraviolet rays were irradiated with the high pressure mercury vapor lamp, the spreading paint film was stiffened, the test piece was created, it examined with the following test method, and the test result was shown in the following table 3 so that the film thickness after hardening might be set to 10 micrometers. In addition, when the ultraviolet-rays quantity of light at the time of paint film hardening was measured using actinometry machine UV-350N by Japan Storage Battery Co., Ltd., it was 1200 mJ/cm².

[0034] Test-method (1) transparency; it considered as the valuation basis of transparency by the haze value (scattered-light permeability / total light transmission, %) measured by the hazemeter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, MGM-2D mold).

(2) A sex with a blemish-proof; load 140g/cm² The carried steel wool (#0000) was placed on the paint film side of a test piece, after examining by the test condition (based on the approach specified to FMVSS(US)

No.108-S.6.2) carried out 11 ***** with a rubbing circuit tester, the appearance on the front face of a paint film was observed by viewing, and the following valuation basis estimated.

O x which a blemish hardly attaches to; paint film front face; the rate of the haze value to which a blemish is conspicuous on a paint film front face and for which washed the paint film side of a test piece, dried after test termination, and measured haze value like the transparency trial of the above (1) again, and it asked by the degree type estimated.

Haze value in front of the sex test with a blemish-proof [haze value (%)] after the sex test with a blemish-proof [rate (%) of haze value =] (%)

(3) adhesion [of a paint film]; -- JIS K 5400 According to the 8.5.2 squares tape method, the incised wound which penetrates the paint film of a test piece and reaches the flux line was attached in a grid pattern at intervals of 1mm, and it was referred to as several 100 of a measure eye, and adhesive tape was stuck on these squares, the adhesion condition of the paint film after removing this tape subsequently was observed by viewing, and it considered as the valuation basis of adhesion by the number of the measure eyes which remain without a paint film exfoliating.

[0035] (4) Thermal resistance; the test piece was left in the 120-degree C ambient atmosphere for 240 hours, appearance change of a paint film and the existence of a paint film crack were observed by viewing, and the following valuation basis estimated. Moreover, about the paint film of the test piece after observation termination, it examined by the adhesion test method of the above-mentioned (3) paint film, and adhesion was evaluated.

An appearance O; Abnormalities, such as yellowing, are not accepted in a paint film. x; Abnormalities, such as yellowing, are accepted in a paint film. Crack O; A crack is not accepted. x;(5) in which crack is accepted chemical resistance; Each of the reagent for an acid-proof trial (HCl water solution of 0.1 mol/l) and the reagent for an alkali-proof trial (NaOH water solution of 0.1 mol/l) is dropped on the paint film side of a test piece. After leaving it in a 25-degree C ambient atmosphere for 24 hours, appearance change of a paint film was observed by viewing, and the following valuation basis estimated.

O; [0036] as which it swells to x; paint film change is not accepted to be to a paint film, and a cloudy change is regarded (6) Weatherability; it examined using the weather meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, sunshine weatherometer WEL-SUN-DC-B mold) on the black panel temperature of 63**3 degrees C, and the conditions (the weathering test approach of D JIS 0205 autoparts it is based on WAN-1S) which contain rainfall 12 minutes during 60 minutes, and the following valuation basis estimated the appearance of a paint film and a polycarbonate resin plate, and the existence of a paint film crack.

An appearance O; Abnormalities, such as yellowing, are not accepted in a paint film and a polycarbonate resin plate. x; Abnormalities, such as yellowing, are accepted in a paint film and a polycarbonate resin plate. *; Milkiness is accepted in a paint film. Crack O; A paint film crack is not accepted. x; moreover the paint film crack was accepted, about the test piece after evaluation termination, paint film adhesion was evaluated like the adhesion test of the above-mentioned (3) paint film, and transparency was measured like (1) above-mentioned transparency trial. Furthermore, the Y.I value (whenever [yellow]) of a test piece was measured using the color computer (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, SM-7 mold), and change of whenever [yellow] was evaluated.

[0037] Using each component of examples 2-10, the example 1 of a comparison - 16 following, the

ultraviolet-rays hardenability resin constituent was manufactured like the example 1 by the combination formula of the following table 1 and Table 2, and the same test method as an example 1 estimated. Each evaluation result was shown in Table 3 and Table 4.

(Component a): 1 – 2 functionality monomer A-1; tetrahydrofurfuryl acrylate (molecular weight 144, one functional group)

A-2; hydrogenation bisphenol A-diethylene glycol diacrylate (molecular weight 424, two functional groups)

A-3; hydrogenation bisphenol A-hexa propylene glycol diacrylate (molecular weight 772, two functional groups)

(Component b): Aliphatic series urethane acrylate oligomer B-1; the product made from die cel you SHIBI, a trade name "Ebecryl 1290K" (per one functional group molecular weight 1000, six functional groups, molecular weight 167) (it is the same as an example 1),

B-2; bis(acryloyloxyethyl) isocyanurate (molecular weight 353, two functional groups, molecular weight 177 per functional group)

B-3; the Nippon Synthetic Chemical Industry [Co., Ltd.] Co., Ltd. make, a trade name "purple light UV-6300" (molecular weight 3700, six functional groups, molecular weight 617 per functional group)

[0038] a (Component c):methyl methacrylate polymer C-1; methyl methacrylate polymer (an example 1 — the same — molecular weight 45000)

C-2; methyl methacrylate polymer (molecular weight 150000)

(Component d): Polyfunctional monomer D-1; dipentaerythritol hexaacrylate (molecular weight 574, six functional groups)

D-2; pentaerythritol tetraacrylate (molecular weight 296, four functional groups)

D-3; the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, a trade name "Kaya Rudd DPCA-30" (molecular weight 921, six functional groups, molecular weight 154 per functional group)

D-4; trimethylol propane acrylate (molecular weight 296, three functional groups, molecular weight 99 per functional group)

D-5; 1,6-hexanediol diacrylate (molecular weight 226, two functional groups, molecular weight 113 per functional group)

Component (e): Photopolymerization initiator E-1;1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (it is the same as an example 1)

Component (f): Ultraviolet ray absorbent F-1;2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol (it is the same as an example 1)

F-2;2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (it is the same as an example 1)

[0039]

[Table 1]

配合成分		実 施 例									比 較 例			
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
成分 (a)	A-1						10					33		
	A-2	35	10	70	15	40		20	20	30				30
成分 (b)	B-1	20	60	20	5	30	25	35	40	60			70	50
	B-2											17		
成分 (c)	C-1	10	30	10	30	30	30	10	10		3	5		8
	C-2									20				
成分 (d)	D-1	35			50		35	35						12
	D-2								30			50		
	D-4										55		30	
	D-5										45			
小 計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	103	105	100	100
成分 (e)	E-1	5	5	5	10	2	5	5	5	5	5	5	5	5
	F-1	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10
成分 (f)	F-2				5									
	合 計	115	115	115	125	110	115	115	115	115	118	120	115	115

[0040]

[Table 2]

配合成分		比 較 例											
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
成分 (a)	A-1											15	
	A-2	30	5	75		10	10	30	30				20
	A-3				35								
成分 (b)	B-1	20	45	15	20	10	70	40	40	50			
	B-2											35	35
成分 (c)	C-1	35	30	10	10	20	20	20	20	25	25	20	15
	D-1	15	20		35	60		10	10		50		
成分 (d)	D-3												30
	D-5									25	25	30	
小 計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (e)	E-1	5	5	5	5	5	5	13	8	5	5	5	5
成分 (f)	F-1	10	10	10	10	10	10	15	24	10	10	10	10
	F-2												
合 計		115	115	115	115	115	115	128	132	115	115	115	115

[0041]

[Table 3]

			実 施 例										比 較 例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
初期性能	透明性		0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	1.2
	耐傷付着性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		優価率	1.1	0.8	1.3	4.1	0.9	1.8	0.7	1.0	0.8	1.0	1.0	0.6	0.7
	密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	耐熱性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐薬品性	耐酸性	密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
		外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐アルカリ性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
促進耐熱性	1000時間	透明性	1.2	1.8	2.3	1.2	1.6	1.3	2.1	1.9	2.1	1.2	1.4	1.1	4.5
		黄色度	2.0	2.6	4.0	2.1	2.1	2.5	1.9	2.8	2.6	2.9	2.7	2.6	2.5
		クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2000時間	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※
		透明性	3.4	3.2	3.3	2.5	2.5	3.0	2.9	3.1	2.4	2.2	5.4	3.8	18.2
		黄色度	2.4	3.9	3.4	3.0	2.9	3.7	3.6	2.9	3.4	3.0	4.2	4.1	5.0
		クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	4000時間	密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	30	60	0
		外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※	※	試験中止
		透明性	6.9	5.0	5.4	4.1	4.8	5.1	7.6	5.6	6.8	6.5	19.3	11.6	
		黄色度	5.0	5.6	5.8	4.8	5.8	5.6	5.8	5.1	5.8	5.2	5.9	4.4	
クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×			
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0		

[0042]

[Table 4]

		比較例														
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
初期性能	透明性	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	0.6	0.7	0.6	0.8	0.6		
	耐傷付き性	外観	○	×	○	×	×	○	○	○	○	○	×	×		
		曇り率	1.0	11.2	5.0	10.7	12.7	0.6	0.8	2.2	4.2	0.9	1.1	10.1	12.2	
	密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	耐熱性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		クラック	×	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○		
		密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	90	100	100	
	耐薬品性	耐酸性	外観	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	○	
		耐アルカリ性	外観	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
促進耐候性	1000時間	外観	○	試験中止	○	試験中止	○	○	○	○	○	○	○	試験中止	試験中止	
		透明性	1.4		5.4		3.1	2.3	2.0	1.3	2.2	2.6				
		黄色度	2.7		1.6		2.7	2.1	2.0	2.6	2.5	2.4				
		クラック	○		○		○	○	○	×	×	×				
		密着性	100		0		100	100	100	40	30	40				
	2000時間	外観	○		試験中止		○	○	○	試験中止	試験中止	試験中止				
		透明性	5.4				7.1	10.5	10.1							
		黄色度	4.2				4.1	4.1	3.3							
		クラック	×				×	×	×							
		密着性	70				40	100	0							

[0043]

[Effect of the Invention] As explained above, the resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering of this invention Since it is considering as the paint film formation component combining the amount of specification of the methyl methacrylate polymer which limited an acryloyloxy radical, the acrylic monomer which has ether linkage and aliphatic series urethane oligomer, and molecular weight By having limited the number of functional groups of the acrylic monomer which can form the paint film excellent in the sex with a blemish-proof, and is used here to 1-2 pieces Crosslinking density can consider as the paint film controlled moderately, and, thereby, can prevent generating of paint film defects, such as adhesion and a crack, effectively. Furthermore, formation of the paint film which was excellent in weatherability over the long period of time is enabled by combination of this paint film formation component, a photopolymerization initiator, and an ultraviolet ray absorbent, and when it uses for the surface coating of the plastic part which is inferior to weatherability in itself like especially polycarbonate resin, it makes it possible to be able to bear these mold goods enough at the use under a cruel environment like the outdoors.

[0044] Moreover, since the lamp cover for automobiles of this invention makes the lamp cover body which consists of polycarbonate resin apply and come to harden the above-mentioned resin constituent for ultraviolet-rays hardenability covering, a sex with a blemish-proof and its weatherability improve greatly, and bear it as a lamp cover for automobiles at use by the long-term severe condition.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-281935
(P2000-281935A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	3 K 0 4 2
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	L 4 D 0 7 5
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C 4 F 0 0 6
133/12		133/12	4 J 0 2 7
175/04		175/04	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-26715	(71) 出願人	000224123 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号
(22) 出願日	平成11年2月3日 (1999. 2. 3)	(72) 発明者	磯貝 隆 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5-13-1 藤 倉化成株式会社開発研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-48311	(72) 発明者	大原 昇 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5-13-1 藤 倉化成株式会社開発研究所内
(32) 優先日	平成10年2月27日 (1998. 2. 27)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外8名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-17683		
(32) 優先日	平成11年1月26日 (1999. 1. 26)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化性被覆用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 長期屋外での使用においても優れた耐傷付き性が得られるとともに、塗膜の密着性、耐クラック性に優れた紫外線硬化性被覆用樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (a) 1分子中にエーテル結合および1～2個のアクリロイルオキシ基を有し、分子量が130～700の1～2官能性単量体10～70重量%、

(b) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー5～60重量%、(c) 分子量1万～20万のメチルメタクリレート重合体10～30重量%および必要に応じて加えられる(d) 1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基を有し、分子量250～700の多官能性単量体5～50重量%からなる塗膜形成成分100重量部に光重合開始剤2～10重量部、紫外線吸収剤2～20重量部を配合した組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 1 分子中にエーテル結合および 1～2 個のアクロイルオキシ基を有し、分子量が 130～700 の 1～2 官能性単量体 10～70 重量%、

(b) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー 5～60 重量%、

(c) 分子量 10000～200000 のメチルメタクリレート重合体 10～30 重量%、

からなる塗膜形成成分を少なくとも含有し、かつ該塗膜成分 100 重量部に対し、

(e) 光重合開始剤 2～10 重量部、および、

(f) 紫外線吸収剤 2～20 重量部、

を必須成分とする紫外線硬化性被覆用樹脂組成物。

【請求項 2】 上記塗膜形成成分が、

(a) 1 分子中にエーテル結合および 1～2 個のアクロイルオキシ基を有し、分子量が 130～700 の 1～2 官能性単量体 10～70 重量%、

(b) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー 5～60 重量%、

(c) 分子量 10000～200000 のメチルメタクリレート重合体 10～30 重量%、

(d) 1 分子中に 3 個以上のアクロイルオキシ基を有し、分子量が 250～700 の多官能性単量体 5～50 重量%、

からなるものである請求項 1 記載の紫外線硬化性被覆用樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の紫外線硬化性被覆用樹脂組成物をポリカーボネート樹脂からなるランプカバー本体に塗布、硬化してなる自動車用ランプカバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化性被覆用樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、紫外線の照射により耐傷付き性、耐候性、付着性、可とう性等に優れた硬化塗膜を形成することができ、特にポリカーボネート樹脂成形品の表面被覆のために有用な紫外線硬化性の樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS 樹脂などのプラスチックは、軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、安価で成形加工が容易であるなどの特徴を有しているため、これらプラスチックから製造された成形品は種々の分野で使用されている。しかし、これらプラスチック成形品は、その表面硬度が不足しているため、摩擦、引っ掻きなどによって表面に損傷を受け易い欠点があり、表面に発生した損傷はその商品価値を著しく低下させるという問題がある。このため、これらプラスチック成形品は、その表面を損傷から保護することのできる、いわゆる耐傷付き

性に優れた塗膜で被覆して用いるのが一般的となっている。

【0003】また、上記プラスチックの中には、例えばポリカーボネート樹脂のように、表面損傷を受け易いことその他、耐候性にも劣るものがあり、このような樹脂から製造されたプラスチック成形品は、これを直射日光にさらされるような屋外環境下で使用すると、クラックないしクレージングの発生、あるいは変色といった外観劣化を起し易いという問題があるので、この場合には、耐傷付き性に優れると共に成形品の外観劣化等を防止し得る被覆材料によって、これら問題の発生を解決せしめるのが一般的となっている。

【0004】以上のような現状から、従来より、耐傷付き性および耐候性に優れた被覆材料に関する検討が数多くなされている。例えば、特公昭 63-28094 号公報には、1 分子中に 3 個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有し、分子量 900 以下の多官能性単量体 40～100 重量%と、1 分子中に 1～2 個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する 1～2 官能性単量体 60～0 重量%とからなる単量体混合物、および該単量体混合物 100 重量部に対し、紫外線吸収剤 5～35 重量部、（メタ）アクリル酸アルキル重合体 0.5～8 重量部および光増感剤 0.01～6 重量部とからなる被覆材組成物が提案されている。

【0005】上記被覆材組成物は、1 分子中に 3 個以上の官能基を有する多官能性単量体を主成分としているので、架橋密度が高く、従って表面硬度の高い、耐傷付き性に優れた塗膜を形成することができるが、その反面、架橋密度の高い塗膜は硬化時の塗膜の内部収縮応力が大きく、このような内部収縮応力の大きな塗膜は、これに繰り返しの熱履歴が加わった場合や、屋外の自然環境下に長期間さらされるような用途においては、塗膜クラックや塗膜剥離といった欠陥が生じ易い問題がある。特に、硬化によって高架橋密度を形成する塗膜を紫外線硬化等により短時間硬化させると、塗膜の収縮応力はさらに増大する傾向があるので、塗膜クラック、剥離等の塗膜欠陥がさらに生じ易くなるという問題がある。

【0006】加えて、塗膜の収縮応力は、塗膜が厚くなる程大きくなる傾向があるので、このような被覆材組成物は、塗膜の厚さをできるだけ薄くかつ均一に塗布することが必要となり、形状の複雑な成形品の場合は、塗膜厚を薄くかつ均一に塗布すること自体が難しく、高度な塗装技術が必要になるなどの問題がある。

【0007】また、特開平 5-98187 号公報には、分子量 1200～2600 のアクリル化脂肪族ウレタン約 30～90 重量%、分子当たり少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する分子量 170～1000 の多官能アクリレート 15～70 重量%および光重合開始剤または増感剤からなる紫外線で硬化可能なクリアコート組成物が提案されている。

【0008】上記クリアコート組成物は、特定のアクリル化脂肪族ウレタンおよび2個以上の重合性不飽和基を持った多官能性アクリレート単量体を、特定量で組み合わせることによって、柔軟性、耐久性、熱安定性、耐クラック性、化学抵抗性、密着性等の塗膜特性の改善が図られている。しかし上記公報で述べられている塗膜特性は、同公報の実施例に記載の試験条件（例えば、80℃×2時間の耐熱試験、ウェザーメーター750時間の耐候試験、等）およびコンピューターキーボード等への用途例（実施例5）からして、この組成物は、比較的柔和な使用条件において満足できる性能のものであり、屋外のような苛酷な自然条件下に長期間さらされるような用途、例えば、自動車のヘッドランプレンズなどへの用途には適さないものである。

【0009】さらに、特開平5-17706号公報には、(ジ)ペンタエリスリトールの(メタ)アクリル酸エステルエステル系多官能性単量体、2つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するイソシアヌレート系単量体、および(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、水酸基、環状エーテル結合および鎖状エーテル結合の少なくとも1種を有する単量体からなる単量体混合物と、紫外線吸収剤と、(メタ)アクリル酸エステル重合体とを特定の割合で混合してなり、紫外線照射により硬化する塗料組成物提案されている。上記塗料組成物は、塗膜形成成分として(ジ)ペンタエリスリトール(メタ)アクリレートを始めとする多官能性単量体を主成分としているので、耐磨耗性に優れた硬化塗膜が形成できる点で優れている。しかし、特に長時間、直射日光にさらされるような屋外環境下を想定した条件下で試験すると、塗膜の密着性低下、クラックの発生等がみられ、また例えばポリカーボネート樹脂のように、それ自体変退色ないし劣化しやすい樹脂成形品表面に塗布した場合の、該成形品の劣化防止効果の持続性が小さいといった問題がある。例えば、促進耐候性試験機を用いた促進耐候性試験では、上記塗料組成物は2000時間程度まで劣化防止効果が持続するが、それ以上では外観劣化がみられるようになる。最近では、4000時間程度まで劣化防止効果が持続する被覆組成物が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、上記従来のプラスチック成形品のための被覆組成物は、特に屋外での使用を想定した条件下においては、塗膜の耐傷つき性、および、これとは相反する関係にある塗膜の密着性ないし耐クラック性の両特性を、充分満足し得るものではないという問題を有している。従って、本発明は、特に、長期、屋外での使用においても成形品自体の劣化を十分に防止できるとともに、耐傷つき性、塗膜の密着性、耐クラック性等に優れた紫外線照射により硬化可能な被覆用樹脂組成物の提供を目的に検討を進めた結果、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するアクリル系単量

体の中から、アクリロイルオキシ基およびエーテル結合を有し、かつ該単量体中のアクリロイルオキシ基を1分子中1～2個を有するアクリル系単量体を選択し、これにポリメチルメタクリレート重合体および脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーの特定量を組み合わせる塗膜形成成分を用いることにより、上記従来のプラスチック用被覆組成物の有する問題点を解決し得ることを見出したものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(a) 1分子中にエーテル結合および1～2個のアクリロイルオキシ基を有し、分子量が130～700の1～2官能性単量体10～70重量%、(b) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー5～60重量%、(c) 分子量10000～200000のメチルメタクリレート重合体10～30重量%、からなる塗膜形成成分を少なくとも含有し、かつ該塗膜形成成分100重量部に対し、(e) 光重合開始剤2～10重量部、および、(f) 紫外線吸収剤2～20重量部、を必須成分とする紫外線硬化性被覆用樹脂組成物を提供することによって、上記課題を解決したものである。また、本発明の好ましい態様においては、塗膜形成成分が、(a) 1分子中にエーテル結合および1～2個のアクリロイルオキシ基を有し、分子量が130～700の1～2官能性単量体10～70重量%、(b) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー5～60重量%、(c) 分子量10000～200000のメチルメタクリレート重合体10～30重量%、および、(d) 1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基を有し、分子量が250～700の多官能性単量体5～50重量%、であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる1分子中にエーテル結合および1～2個のアクリロイルオキシ基を有し、分子量が130～700の1～2官能性単量体(a)は、形成される塗膜の基材への密着性および可とう性を良好に付与するための成分であり、該単量体(a)において、官能基がアクリロイルオキシ基でなく(例えば、メタクリロイルオキシ基)かつその数が2を超える場合や、分子中にエーテル結合を有しない場合、密着性の低下、可とう性の低下による塗膜クラックの発生という欠点が生じるようになる。また、その分子量が130～700の範囲、好ましくは130～500の範囲にあることも本発明においては重要であり、分子量が130未満では、塗膜への可とう性の付与が充分でなく、700を超えると塗膜として必要な適度な架橋密度が得られず硬化不足による耐傷付き性の低下や添加剤の析出による塗膜白化をまねくおそれがある。

【0013】本発明において、上記1～2官能性単量体の配合量は、塗膜形成成分中10～70重量%、好ましくは10～50重量%、特に好ましくは20～50重量

％の範囲であることが必要で、配合量が10重量％未満では、塗膜の可とう性が十分ではなく、塗膜クラックが発生し易くなり、70重量％を超えると、塗膜として必要十分な架橋密度が得られず好ましくない。

【0014】上記1～2官能性単量体(a)の具体例としては、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メトキシ(モノ、ジ、トリまたはポリ)エチレングリコールアクリレート、メトキシ(モノ、ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコールアクリレート、シクロヘキシルオキシエチルアクリレート、エトキシ(モノ、ジ、トリまたはポリ)エチレングリコールアクリレート、エトキシ(モノ、ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコールアクリレート、(ジ、トリまたはポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコールジアクリレート、メトキシグリセリン(モノ、ジ、トリまたはポリ)エチレングリコールジアクリレート、メトキシグリセリン(モノ、ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコールジアクリレート、エトキシグリセリン(モノ、ジ、トリまたはポリ)エチレングリコールジアクリレート、エトキシグリセリン(モノ、ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコールジアクリレート、水素化ビスフェノールA-ジアクリレート、水素化ビスフェノールA-ジエチレングリコールジアクリレート、水素化ビスフェノールA-(ジ、トリまたはポリ)プロピレングリコール(モノまたはジ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート等が挙げられる。これら単量体はそれぞれ単独で用いてもよく2種以上を混合して用いてもよい。

【0015】本発明において用いられる脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)は、形成される塗膜の耐傷付き性や、塗膜に適度の可とう性を付与させるための成分であり、該成分において脂肪族ウレタン結合を有しないオリゴマーでは、良好な耐傷付き性や可とう性の不足が生じるので好ましくない。上記脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)としては、脂肪族イソシアネート化合物(例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート等)と、多官能アクリレート化合物(例えば、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタグリセロールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート等)との反応生成物が挙げられる。好ましく用いることのできるウレタンアクリレートオリゴマー(b)としては、その分子量が500～1500の範囲で、かつ3官能性以上のオリゴマー、または分子中に含まれる官能基1個当たりの分子量が400以下のオリゴマーであり、このような分子量範囲のオリゴマーを用いることによって、形成される塗膜の耐傷付き性や可とう性がさらに改善される。また、該ウレタンアクリレートオリゴ

マー(b)の配合量は、塗膜形成成分中5～60重量％、好ましくは5～50重量％の範囲であることが必要で、配合量が5重量％未満では形成される塗膜への耐傷付き性および可とう性の付与効果が小さく、60重量％を超えると塗膜の密着性が低下したりクラックが発生しやすくなる。これらの脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)の具体例としては、ダイセルユーシービー(株)社製、商品名；エベクリル1290K、日本合成化学工業(株)社製、商品名；紫光UV-1700B、英国アクロス・ケミカルズ社製、商品名；セタキア576などが挙げられる。

【0016】本発明において用いられるメチルメタクリレート重合体(c)は、塗膜に透明性、耐候性、耐傷付き性、可とう性、基材への密着性をバランス良く付与するための成分であり、その分子量が10000～200000の範囲であることが必要である。分子量が10000未満であると基材への密着性や耐候性の低下が生じようになり、200000を超えると被覆用組成物が高粘度となるため塗布作業性の低下や平滑な塗膜面が得られ難くなる。また、該メチルメタクリレート重合体(c)の配合量を、塗膜形成成分中に10～30重量％の範囲となるように含有せしめることも重要であり、配合量が10重量％未満であると、過酷な条件下にさらされた場合、塗膜の密着性の低下が見られるようになり、30重量％を超えると、耐傷付き性が低下するようになる。

【0017】本発明において使用可能なメチルメタクリレート重合体は、メチルメタクリレートの単独重合体であるが、少なくともメチルメタクリレート90重量％を含む共重合体も本発明のメチルメタクリレート重合体に含まれるものである。該共重合体の場合の共重合成分としては、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、nまたはiso-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチル-1-ヘキシル(メタ)アクリレート、3-エチル-1-ペンチル(メタ)アクリレート、3-メチル-1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル-1-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヘプチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0018】上記メチルメタクリレート重合体(c)は、上記1～2官能性単量体(a)または脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)に溶解して用いても良いが、該メチルメタクリレート重合体を溶解する適宜の有機溶剤に溶解した状態で用いても良い。特にメチルメタクリレート単量体を有機溶媒中で溶液重合して得た溶液重合体として用いるのが好ましい。

【0019】本発明の紫外線硬化性被覆用樹脂組成物(以下、本発明被覆用組成物という)は、上記の1～2

官能性単量体 (a)、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (b)、およびメチルメタクリレート重合体

(c)を上記特定の組成範囲で混合して塗膜形成成分とされる。この場合、それぞれの成分が上記混合比の範囲をはずれると、形成される塗膜の耐傷つき性、可とう性、密着性のバランスがくずれ、特に長期の屋外での使用を前提とした使用条件下で実用に耐え得る塗膜性能が得られなくなる。

【0020】また、本発明の好ましい実施態様においては、塗膜形成成分として、上記各成分に加え、1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基を有しかつ分子量が250～700の多官能性単量体(d)を用いるのが好ましく、さらに好ましくは、分子中に含まれる官能基1個当たりの分子量が150以下の多官能性単量体である。多官能性単量体(d)の分子量が250未満では、上記1～2官能性単量体(a)、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)およびメチルメタクリレート重合体(c)の塗膜形成成分三成分によって良好に付与される塗膜の密着性、可とう性のバランスをくずすようになり、700を超えると、耐傷付き性の改善効果が小さくなる。また、分子中に含まれる官能基1個当たりの分子量が150を超えると、耐傷付き性の改善効果が小さくなる。上記多官能性単量体(d)は、形成される塗膜の耐傷つき性をさらに改善するのに有効であり、該多官能性単量体(d)は、塗膜形成成分中5～50重量%の範囲で含まれるように添加するのが好ましい。添加量が5重量%未満では添加の効果が小さく、50重量%を超えると耐傷付き性の改善効果は大きい、架橋密度も大きくなり、従って形成される塗膜の内部収縮応力も大きくなり、密着性の低下や塗膜クラックといった欠陥が発生し易くなる。本発明において特に好ましい添加量は10～40重量%である。

【0021】本発明において使用可能な多官能性単量体(d)の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール(トリまたはテトラ)アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、トリアクリロキシエチルオキシ水素化メリット酸、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラアクリロキシエチルオキシ水素化ピロメリット酸、ジペンタエリスリトール(トリ、テトラ、ペンタまたはヘキサ)アクリレート等が挙げられ、これら単量体はそれぞれ単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0022】本発明被覆用組成物においては、上記塗膜形成成分を硬化させるための光重合開始剤(e)が用いられ、その使用量は、塗膜形成成分100重量部に対し2～10重量部、好ましくは4～8重量部である。光重合開始剤(e)の使用量が2重量部未満では、紫外線による塗膜の硬化性が不足するようになり、10重量部を超えると塗膜の耐候性の低下を招くようになり、また硬化塗膜が着色するようになることがあるので好ましくな

い。好適な光重合開始剤(e)としては、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物などであり、その具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、 α 、 α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロ等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物などが挙げられる。

【0023】また、本発明被覆用組成物においては、形成される塗膜の耐候性を向上させると共に、塗膜を透過した紫外線によって基材となるプラスチックの表面の劣化を防止するため、透過紫外線を該塗膜に吸収せしめる作用を有する紫外線吸収剤(f)が用いられる。その使用量は、上記塗膜形成成分100重量部に対し2～20重量部、好ましくは5～15重量部である。紫外線吸収剤(f)の使用量が2重量部未満では、塗膜に対する耐候性の向上効果が小さく、20重量部を超えると塗膜の耐候性改善およびプラスチック基材の劣化防止に有効であるが、塗膜硬化の際に照射する紫外線がこの紫外線吸収剤に吸収されて硬化不良をまねくおそれがある。

【0024】本発明において好適な紫外線吸収剤(f)は、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物などであり、その具体例としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルサリシレート、3-ヒドロキシフェニルベンゾエート、フェニレン-1,3-ジベンゾエート、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)

ル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。これら紫外線吸収剤(f)は、それぞれ単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0025】本発明被覆用脂組成物は、上記1~2官能性単量体(a)、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー(b)、メチルメタクリレート重合体(c)および必要に応じ多官能性単量体(d)の所定量を均一になるように混合し、これに光重合開始剤(e)および紫外線吸収剤(f)の所定量を加え、さらに攪拌混合等により均一化することによって製造することができる。また、必要に応じ塗料業界で慣用されている種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、艶消し剤、光安定剤(例えば、ヒンダードアミン系化合物等)、染料、顔料等を適宜慣用量用いてもよい。

【0026】本発明被覆用組成物を塗布する方法としては、特に限定がなく、はけ塗り、流し塗り、浸漬塗り、スプレー塗り、スピンコートなど、公知の塗布方法が採用できる。なお、その際、塗布作業性および塗布塗膜の平滑性、均一性、並びに硬化塗膜の基材に体する密着性の向上の点などから、有機溶剤を用いて本発明組成物の粘度を調整して塗布するのが好ましい。好適な有機溶剤の例としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどである。

【0027】本発明組成物のプラスチック成形品等への塗布量としては、硬化時の塗膜の膜厚が1~30 μ mとなるようにするのが好ましい。硬化塗膜の膜厚が1 μ m未満では、特に基材であるプラスチック成形品の表面劣化の防止効果が小さく、30 μ mを超えると基材との密着性の低下やクラックの発生が見られるようになるので好ましくない。

【0028】本発明組成物の硬化手段としては、通常の活性エネルギー線の照射によって行うことも可能であるが、本発明の特長である耐傷つき性の付与、クラック防止等の効果を得るためには、紫外線照射によって行うのが好ましい。その際の紫外線照射量としては、500~3000mJ/cm²が好ましい。

【0029】本発明被覆用組成物は、プラスチック成形品に優れた耐傷つき性および耐候性を付与するのに有用であり、プラスチック成形品の基材としては、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチックを問わず種々のプラスチック基材であり、具体的にはポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、ABS樹脂、ポリエス

ル樹脂、ポリアミド樹脂などである。これらの中で、特にポリカーボネート樹脂のように、それ自体に耐候性がなく、屋外で使用すると変色、変質、劣化等を生じ易い樹脂の成形品に、本発明被覆用組成物を用いて被覆すると、成形品に耐傷つき性、耐候性ないし基材の紫外線劣化防止性に優れた特性を付与することができる。

【0030】本発明の自動車用ランプカバーは、ヘッドライト、ストップライト、ウインカーライトなどの種々のランプを覆い、集光用のレンズを兼ねるもので、ポリカーボネート樹脂の射出成形によって成形されたランプカバー本体に、上述の本発明被覆用組成物を塗布し、紫外線を照射して硬化させて塗膜を形成したものである。このランプカバーにあっては、耐傷つき性、耐候性が大きく向上し、自動車用ランプカバーとして長期の過酷な条件での使用に十分に耐えるものとなる。

【0031】

【実施例】本発明を以下の実施例、比較例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は一例であって、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各成分の配合割合は、特にことわりのない限り重量部で示した。

【0032】実施例1

水素化ビスフェノール-A-ジエチレングリコールジアクリレート(分子量424、官能基数2)30部、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー〔ダイセルユーシービー(株)製、商品名;エベクリル1290K〕50部、メチルメタクリレート重合体(分子量45000)20部、光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)10部、紫外線吸収剤〔2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール10部+2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン5部〕15部を、攪拌混合して均一化し、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を製造した。

【0033】上記で得た樹脂組成物を、120℃で3時間アニールをおこなったポリカーボネート樹脂板(日本ジーイープラスティックス社製、レキサNLS-2、板厚3mm)上に、硬化後の塗膜厚が10 μ mとなるように、バーコータを用いて塗布し、高圧水銀灯により紫外線を照射し、塗布塗膜を硬化させ、試験片を作成し、下記の試験方法で試験し、試験結果を下記表3に示した。なお、塗膜硬化時の紫外線光量を日本電池社製の光量測定器UV-350Nを用いて測定したところ1200mJ/cm²であった。

【0034】試験方法

(1) 透明性;ヘーズメーター(スガ試験機社製、MG M-2D型)により測定した曇価(散乱光透過率/全光線透過率、%)により透明性の評価基準とした。

(2) 耐傷付き性;荷重140g/cm²を載せたスチールウール(#0000)を試験片の塗膜面上に置き、ラビングテスターで11往復させる試験条件(FMV S

S (US) No. 108-S. 6. 2に規定されている方法に準拠)で試験した後、塗膜表面の外観を目視により観察し、下記の評価基準で評価した。

○；塗膜表面に殆ど傷がつかない

×；塗膜表面に傷が目立つ

また、試験終了後、試験片の塗膜面を洗浄、乾燥し、上記(1)の透明性試験と同様に曇価を測定し、次式により求めた曇価率で評価した。

曇価率(%) = 耐傷付き性試験後の曇価(%) - 耐傷付き性試験前の曇価(%)

(3) 塗膜の密着性；JIS K 5400 8. 5.

2 基盤目テープ法に準じ、試験片の塗膜を貫通して素地

外観 ○；塗膜に黄変等の異常が認められない

×；塗膜に黄変等の異常が認められる

クラック ○；クラックが認められない

×；クラックが認められる

(5) 耐薬品性；試験片の塗膜面上に、耐酸性試験用試薬(0. 1mol/lのHCl水溶液)および耐アルカリ性試験用試薬(0. 1mol/lのNaOH水溶液)のそれぞれを滴下し、25℃の雰囲気中で24時間放置した後塗膜の外観変化を目視により観察し、下記の評価基準で評価した。

○；塗膜に変化が認められない

×；塗膜にふくれ、曇り等の変化がみられる

外観 ○；塗膜およびポリカーボネート樹脂板に黄変等の異常が認められない

×；塗膜およびポリカーボネート樹脂板に黄変等の異常が認められる

※；塗膜に白化が認められる

クラック ○；塗膜クラックが認められない

×；塗膜クラックが認められる

また、評価終了後の試験片について、上記(3)塗膜の密着性試験と同様にして塗膜密着性を評価し、また、上記(1)透明性試験と同様にして透明性を測定した。さらに、カラーコンピューター(スガ試験機社製、SM-7型)を用いて試験片のY. I値(黄色度)を測定し、黄色度の変化を評価した。

【0037】実施例2～10、比較例1～16

下記の各成分を用い、下記表1、表2の配合処方で実施例1と同様にして紫外線硬化性樹脂組成物を製造し、実施例1と同様の試験方法で評価した。それぞれの評価結果を表3、表4に示した。

成分(a)：1～2官能性単量体

A-1；テトラヒドロフルフリルアクリレート(分子量144、官能基数1)

A-2；水素化ビスフェノール-A-ジエチレングリコールジアクリレート(分子量424、官能基数2)

A-3；水素化ビスフェノール-A-ヘキサプロピレングリコールジアクリレート(分子量772、官能基数2)

面に達する切り傷を間隔1mmで基盤目状につけてます目の数100とし、この基盤目の上に粘着テープを貼り、次いでこのテープを剥がした後の塗膜の密着状態を目視により観察し、塗膜が剥離せずに残存しているます目の数で密着性の評価基準とした。

【0035】(4) 耐熱性；試験片を120℃の雰囲気中に240時間放置し、塗膜の外観変化および塗膜クラックの有無を目視により観察し、下記の評価基準で評価した。また、観察終了後の試験片の塗膜について、上記

(3) 塗膜の密着性試験法により試験し、密着性を評価した。

【0036】(6) 耐候性；促進耐候性試験機(スガ試験機社製、サンシャインウエザオメーターWEL-SUND-C-B型)を用い、ブラックパネル温度63±3℃、60分中に降雨12分を含む条件(JIS D 0205自動車部品の耐候性試験方法 WANN-1Sに準拠)で試験し、塗膜およびポリカーボネート樹脂板の外観、および塗膜クラックの有無を下記の評価基準で評価した。

成分(b)：脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー

B-1；ダイセルユーシービー(株)社製、商品名「エベクリル1290K」(分子量1000、官能基数6、1官能基当たり分子量167)、(実施例1に同じ)

B-2；ビス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(分子量353、官能基数2、官能基当たりの分子量177)

B-3；日本合成化学工業(株)社製、商品名「紫光UV-6300」(分子量3700、官能基数6、官能基当たりの分子量617)

【0038】成分(c)：メチルメタクリレート重合体
C-1；メチルメタクリレート重合体(実施例1に同じ、分子量45000)

C-2；メチルメタクリレート重合体(分子量150000)

成分(d)：多官能性単量体

D-1；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(分子量574、官能基数6)

D-2；ペンタエリスリトールテトラアクリレート(分

子量296、官能基数4)

D-3; 日本化薬(株)製、商品名「カヤラッドDPC A-30」(分子量921、官能基数6、官能基当たりの分子量154)

D-4; トリメチロールプロパンアクリレート(分子量296、官能基数3、官能基当たりの分子量99)

D-5; 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(分子量226、官能基数2、官能基当たりの分子量113)

成分(e): 光重合開始剤

E-1; 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
(実施例1に同じ)

成分(f): 紫外線吸収剤

F-1; 2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(実施例1に同じ)

F-2; 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
(実施例1に同じ)

【0039】

【表1】

10
 : 光重合開始剤

配合成分		実 施 例									比 較 例			
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
成分 (a)	A-1						10					33		
	A-2	35	10	70	15	40		20	20	30				30
成分 (b)	B-1	20	60	20	5	30	25	35	40	50			70	50
	B-2											17		
成分 (c)	C-1	10	30	10	30	30	30	10	10		3	5		8
	C-2									20				
成分 (d)	D-1	35			50		35	35						12
	D-2								30			50		
	D-4										55		30	
	D-5										45			
小 計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	103	105	100	100
成分 (e)	E-1	5	5	5	10	2	5	5	5	5	5	5	5	5
	F-1	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10
成分 (f)	F-2				5									
	合 計	115	115	115	125	110	115	115	115	115	118	120	115	115

【0040】

【表2】

配合成分		比 較 例											
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
成分(a)	A-1											15	
	A-2	30	5	75		10	10	30	30				20
	A-3				35								
成分(b)	B-1	20	45	15	20	10	70	40	40	50			
	B-2											35	35
成分(c)	C-1	35	30	10	10	20	20	20	20	25	25	20	15
	D-1	15	20		35	60		10	10		50		
成分(d)	D-3												30
	D-5									25	25	30	
小 計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分(e)	E-1	5	5	5	5	5	5	13	8	5	5	5	5
	F-1	10	10	10	10	10	10	15	24	10	10	10	10
成分(f)	F-2												
合 計		115	115	115	115	115	115	128	132	115	115	115	115

【0041】

【表3】

			実 施 例										比 較 例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
初期性能	透明性		0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	1.2
	耐傷付き性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		曇価率	1.1	0.8	1.3	4.1	0.9	1.8	0.7	1.0	0.8	1.0	1.0	0.6	0.7
	密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	耐熱性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	
耐薬品性	耐酸性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ｸﾗｯｸ性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
促進耐候性	1000時間	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		透明性	1.2	1.8	2.3	1.2	1.6	1.3	2.1	1.9	2.1	1.2	1.4	1.1	4.5
		黄色度	2.0	2.6	4.0	2.1	2.1	2.5	1.9	2.8	2.6	2.9	2.7	2.6	2.5
		ｸﾗｯｸ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2000時間	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※
		透明性	3.4	3.2	3.3	2.5	2.5	3.0	2.9	3.1	2.4	2.2	5.4	3.8	18.2
		黄色度	2.4	3.9	3.4	3.0	2.9	3.7	3.6	2.9	3.4	3.0	4.2	4.1	5.0
		ｸﾗｯｸ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
		密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	30	50	0
	4000時間	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	※	※	試験中止
		透明性	6.9	5.0	5.4	4.1	4.8	5.1	7.6	5.6	6.8	6.5	19.3	11.6	
		黄色度	6.0	5.6	5.8	4.8	5.8	5.6	5.8	5.1	6.8	5.2	5.9	4.4	
		ｸﾗｯｸ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	
		密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	

【0042】

【表4】

			比較例													
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
初期性能	透明性		0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	0.6	0.7	0.6	0.8	0.6	
	耐傷付き性	外観	○	×	○	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	
		曇価率	1.0	11.2	5.0	10.7	12.7	0.6	0.8	2.2	4.2	0.9	1.1	10.1	12.2	
	密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	耐熱性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		クラック	×	○	○	○	○	×	○	○	×	×	×	○	○	
耐薬品性	密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	90	100	100	
	耐酸性	外観	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	○	
		耐アルカリ性	外観	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	促進耐候性	1000時間	外観	○	試験中止	○	試験中止	試験中止	○	○	○	○	○	○	試験中止	試験中止
透明性			1.4	5.4		3.1		2.3	2.0	1.3	2.2	2.5				
黄色度			2.7	1.6		2.7		2.1	2.0	2.6	2.5	2.4				
クラック			○	○		○		×	×	×						
密着性			100	0		100		100	100	40	30	40				
2000時間		外観	○	試験中止	○	○	○	試験中止	試験中止	試験中止						
		透明性	5.4		7.1	10.5	10.1	試験中止	試験中止	試験中止						
		黄色度	4.2		4.1	4.1	3.3									
		クラック	×		×	×										
		密着性	70		40	100	0									

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の紫外線硬化性被覆用樹脂組成物は、アクリロイルオキシ基とエーテル結合を有するアクリル系単量体、脂肪族ウレタンオリゴマーおよび分子量を限定したメチルメタクリレート重合体の特定量を組み合わせることで塗膜形成成分としているので、耐傷つき性に優れた塗膜を形成することができ、また、ここに用いるアクリル系単量体の官能基数を1～2個に限定したことにより、架橋密度が適度にコントロールされた塗膜とすることができ、これにより密着性、クラックといった塗膜欠陥の発生を有効に防止できるものである。さらに、該塗膜形成成分と光重合開始剤および

紫外線吸収剤の配合により、長期にわたって耐候性に優れた塗膜の形成を可能にしており、特にポリカーボネート樹脂のように、それ自体耐候性に劣るプラスチック成形品の表面被覆に用いた場合、これら成形品を屋外のような苛酷な環境下での使用に充分耐え得ることを可能にしたものである。

【0044】また、本発明の自動車用ランプカバーは、ポリカーボネート樹脂からなるランプカバー本体に上述の紫外線硬化性被覆用樹脂組成物を塗布し、硬化させるものである。耐傷つき性、耐候性が大きく向上し、自動車用ランプカバーとして長期の過酷な条件下での使用に耐えるものとなる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
F 2 1 S 8/10		F 2 1 M 3/02	R
// B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 T
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	

F ターム (参考) 3K042 AA08 AA12 AB01 AB04 CC06
 4D075 CA02 CA13 DC13 EA21 EC37
 EC47
 4F006 AA36 AB24 AB55 BA02 BA03
 BA12 EA03
 4J027 AC01 AC03 AC04 AC06 AG12
 AG13 AG15 AG23 AG24 BA07
 BA20 BA21 BA24 BA25 BA26
 BA27 BA28 CA03 CB03 CB09
 CB10 CC05 CD08
 4J038 CG142 CH032 FA011 FA111
 FA282 KA04 PA17 PB07
 PC08